国家计量技术规范规程制修订

《傅立叶变换质谱仪校准规范》
实验报告

（征求意见稿）

全国生物计量技术委员会

2023 年 02 月

实验报告

一、 实验目的

验证《傅立叶变换质谱仪校准规范》的适用性和可行性。

二、 实验地点

验证实验均在不同实验室完成。

三、 环境条件

温度：（19～24）℃、相对湿度：（20～50）%RH。

四、 实验仪器与实验设计

在不同实验室由不同人员在不同仪器上面进行相同校准项目测试，总结统计不同人员与不同仪器之间数据，看数据结果是否满足规范指标要求，规范规定的校准方式是否科学可行。

仪器校准基本信息

单位名称	仪器型号
中国医学科学院生物技术研究所	Thermo Orbitrap
北京大学分析测试中心	Thermo LTQ Orbitrap
北京 Thermo 公司	Orbitrap Exploris 240
北京大学分析测试中心	SolariX-XR FT
中国肉类食品综合研究中心	Q EXACTIVE HF-X

校准项目与方法

校准项目	校准方法
示值误差	正模式：扫描范围为 *m/z* 100-2000 或者仪器的质荷比上线，通过流动注射方式以 10 μL/min 流速注入分析大豆苷元或者槲皮素、利血平和人参皂苷 Rb1 或者人参皂苷 Rg1 的混合标准物质溶液，记录大豆苷元或者槲皮素、利血平和人参皂苷 Rb1 或者人参皂苷 Rg1 的准分子离子峰的实测质荷比。 负模式：扫描范围为 *m/z* 100-2000 或者仪器的质荷比上线，通过流动注射方式以 10 μL/min 流速注入分析氯霉素标准物质溶液，记录氯霉素的准分子离子峰的实测质荷比
信噪比	在正离子检测模式下，将仪器调到特定质荷比离子峰（*m/z* 609）的分辨力不低于 50000，通过流动注射方式以 10 μL/min 流速注入分析 100 ng/mL 的利血平标准物质溶液，扫描范围为 *m/z* 100-2000，测定利血平准分子离子峰的信噪比，可由公式计算信噪比，重复三次取其平均值
分辨力	设定仪器扫描范围为 m/z 607-611 或者仪器自动调整的最小扫描范围时

全国生物计量技术委员会

重复性	正模式：通过流动注射方式以 10 μL/min 流速注入分析大豆苷元或者槲皮素、利血平和人参皂苷 Rb1 或者人参皂苷 Rg1 的混合标准物质溶液。连续测量 6 次大豆苷元或者槲皮素、利血平和人参皂苷 Rb1 或者人参皂苷 Rg1 的准分子离子峰的实测质荷比， 负模式：通过流动注射方式以 10 μL/min 流速注入分析氯霉素标准物质溶液。连续测量 6 次氯霉素的准分子离子峰的实测质荷比
稳定性	通过流动注射方式以 10 μL/min 流速注入分析大豆苷元或者槲皮素、利血平和人参皂苷 Rb1 或者人参皂苷 Rg1 的混合标准物质溶液，记录大豆苷元或者槲皮素、利血平和人参皂苷 Rb1 或者人参皂苷 Rg1 的准分子离子峰的实测质荷比

五、 测量标准及其他设备

槲皮素溶液标准物质；

人参皂苷 Rg1 溶液标准物质

利血平溶液标准物质（1.0μg/μL）；

氯霉素溶液标准物质（1.0μg/μL）；

10mL 容量瓶；

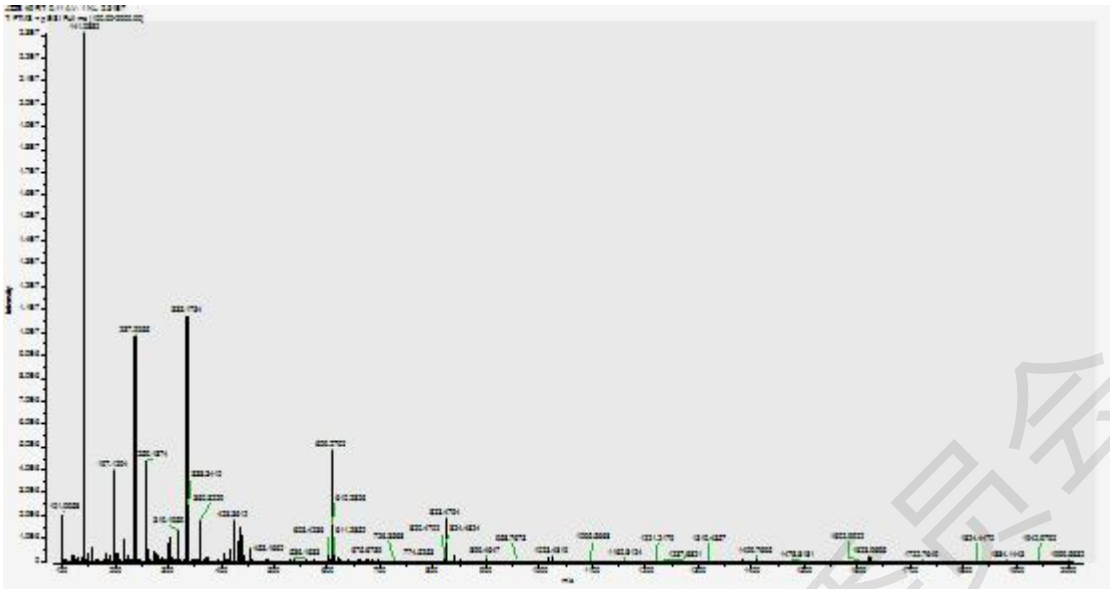
1mL 移液器。

六、 实验结果

6.1 中国医学科学院生物技术研究所 Thermo Orbitrap 实验结果

6.1.1 质量范围

全国生物计量技术委员会



6.1.2 分辨力

宽范围扫描分辨力

标准物质	分辨力	平均值
利血平	53100	53533
	53500	
	54000	

窄范围扫描分辨力

标准物质	分辨力	平均值
利血平	N/A	N/A
	N/A	
	N/A	

全国生物计量技术委员会

6.1.3 信噪比

	信号强度	平均值
利血平	6152.11	2935.15
	2140.82	
	512.52	
噪声	58.30	172.48
	57.1	
	57.08	
信噪比	50.59	

6.1.4 示值误差

测量次数	槲皮素	利血平	人参皂苷 Rg1
第一次	303.04913	609.27095	823.47913
第二次	303.04843	609.27936	823.48059
第三次	303.05154	609.28204	823.48260
平均值	303.0497	609.2775	823.4808
相对示值误差	$-7.58951*10^{-7}$	$-5.26851*10^{-6}$	$-7.97427*10^{-7}$

6.1.5 质量稳定性

质量稳定性考察（正离子模式）结果记录表

测量时间	大豆苷元或者槲皮素	利血平	人参皂苷 Rb1 或者人参皂苷 Rg1
0 h	303.04895	609.27863	823.47852
	303.04091	609.27881	823.47870
	303.04904	609.27893	823.47913
0h 测定的平均值	303.04630	609.27879	823.47878
2 h	303.04831	609.27826	823.47931
	303.04904	609.27899	823.47925
	303.04877	609.27844	823.47815

全国生物计量技术委员会

2 h 测定的平均值	303.04871	609.27856	823.47890
相对漂移×10^{-6}	7.94	0.372	0.146

6.1.6 重复性

重复性考察（正离子模式）结果记录表

测量次数	槲皮素	利血平	人参皂苷 Rg1
第一次	303.04910	609.27899	823.47906
第二次	303.04849	609.27887	823.47925
第三次	303.04861	609.27802	823.47778
第四次	303.04910	609.27887	823.47876
第五次	303.04898	609.27863	823.47839
第六次	303.04898	609.27881	823.47882
平均值	303.0488767	609.2786983	823.4786767
相对标准偏差（%）	$8.62673*10^{-5}$	$5.78554*10^{-5}$	$6.40127*10^{-5}$

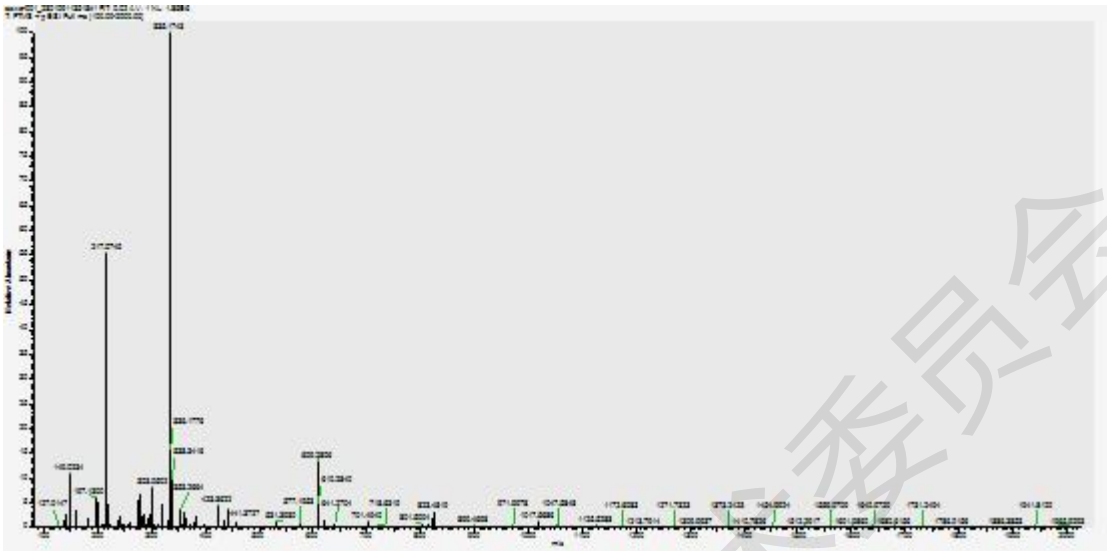
6.1.7 合成不确定度和扩展不确定度

化合物	槲皮素	利血平	人参皂苷 Rg1
重复性不确定度	$1.07*10^{-4}$	$1.44*10^{-4}$	$2.15*10^{-4}$
稳定性不确定度	$6.95*10^{-4}$	$-6.54*10^{-5}$	$3.46*10^{-5}$
合成不确定度	$4.62*10^{-4}$	$1.64*10^{-3}$	$3.65*10^{-4}$
扩展不确定度	$9.24*10^{-4}$	$3.29*10^{-3}$	$7.29*10^{-4}$

全国生物计量技术委员会

6.2 北京大学分析测试中心 Thermo LTQ Orbitrap 测试结果

6.2.1 质量范围



6.2.2 分辨力

宽范围扫描分辨力

标准物质	分辨力	平均值
利血平	108401	108534
	108701	
	108501	

窄范围扫描分辨力

标准物质	分辨力	平均值
利血平	N/A	N/A
	N/A	
	N/A	

6.2.3 信噪比

	信号强度	平均值
利血平	205595.94	167113.153
	127511.64	
	168231.88	

全国生物计量技术委员会

噪声	261.07	224.59
	180.48	
	232.23	
信噪比	739.48	

6.2.4 示值误差

质量准确性示值误差考察（正离子模式）结果

测量次数	槲皮素	利血平	人参皂苷 Rg1
第一次	303.04883	609.27856	823.47925
第二次	303.04898	609.27863	823.47925
第三次	303.05017	609.28064	823.48193
平均值	303.0493267	609.2792767	823.4801433
相对示值误差	$1.88*10^{-1}$	$4.59*10^{-4}$	$-2.72*10^{-1}$

6.2.5 质量稳定性

质量稳定性考察（正离子模式）结果记录表

测量时间	槲皮素	利血平	人参皂苷 Rg1
0 h	303.04895	609.28101	823.48236
	303.04974	609.28015	823.48108
	303.05145	609.28284	823.48450
0h 测定的平均值	303.04974	609.28020	823.48050
2 h	303.05200	609.28375	823.48590
	303.05151	609.28296	823.48468
	303.05194	609.28381	823.48621
2 h 测定的平均值	303.05182	609.28351	823.48560
相对漂移$\times10^{-6}$	6.85256	5.41075	6.20132

6.2.6 重复性

重复性考察（正离子模式）结果记录表

全国生物计量技术委员会

测量次数	槲皮素	利血平	人参皂苷 Rg1
第一次	303.04907	609.27881	823.47955
第二次	303.05078	609.28162	823.48303
第三次	303.05096	609.28204	823.48370
第四次	303.05145	609.28308	823.48511
第五次	303.05093	609.28210	823.48376
第六次	303.04941	609.27966	823.48053
平均值	303.05043	609.28122	823.48261
相对标准偏差（%）	$4.47*10^{-4}$	$3.79*10^{-4}$	$3.65*10^{-4}$

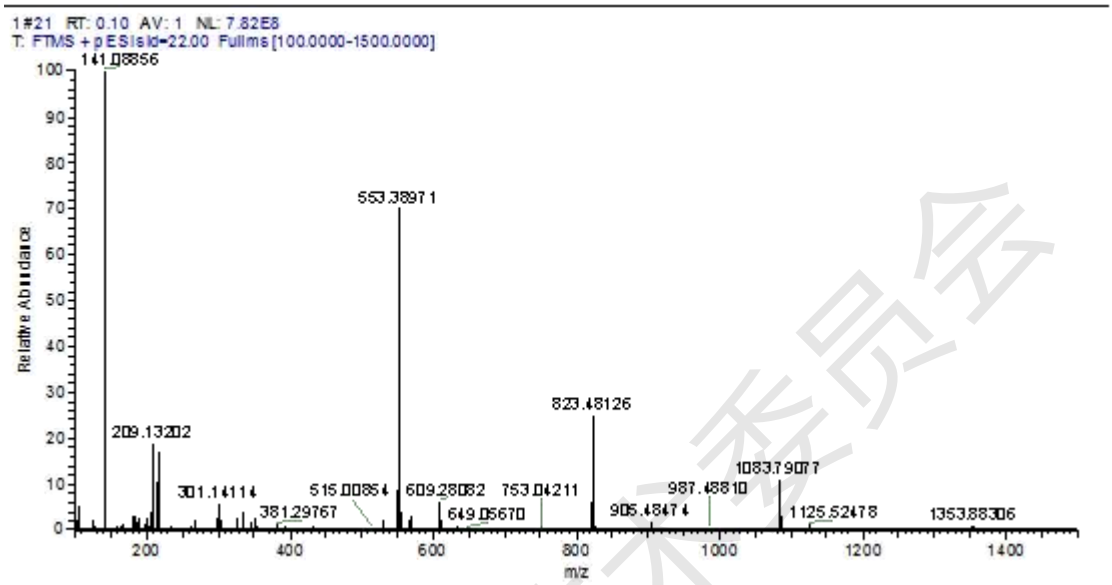
6.2.7 合成不确定度和扩展不确定度

化合物	槲皮素	利血平	人参皂苷 Rg1
重复性不确定度	$3.52*10^{-4}$	$6.24*10^{-4}$	$7.97*10^{-4}$
稳定性不确定度	$5.11*10^{-4}$	$5.41*10^{-4}$	$8.52*10^{-4}$
合成不确定度	$4.62*10^{-4}$	$1.64*10^{-3}$	$3.65*10^{-4}$
扩展不确定度	$9.24*10^{-4}$	$3.29*10^{-3}$	$7.29*10^{-4}$

全国生物计量技术委员会

6.3 北京 Thermo 公司 Orbitrap Exploris 240 实验结果

6.3.1 质量范围



6.3.2 分辨力

宽范围扫描分辨力

标准物质	分辨力	平均值
利血平	73306	73472
	73506	
	73606	

窄范围扫描分辨力

标准物质	分辨力	平均值
利血平	73106	73172
	73106	
	73306	

6.3.3 信噪比

	信号强度	平均值
利血平	$3.99*10^7$	$3.61*10^7$

全国生物计量技术委员会

	$3.21*10^7$	
	$3.63*10^7$	
噪声	49522.3	44535.32
	41364.63	
	42719.04	
信噪比	811	

6.3.4 示值误差

质量准确性示值误差考察（正离子模式）结果

测量次数	槲皮素	利血平	人参皂苷 Rg1
第一次	303.05005	609.28088	823.48132
第二次	303.04993	609.28070	823.48102
第三次	303.04990	609.28058	823.48090
平均值	303.04996	609.28072	823.48108
相对示值误差	$1.88*10^{-1}$	$4.61*10^{-4}$	$-2.72*10^{-1}$

6.3.5 质量稳定性

质量稳定性考察（正离子模式）结果

单位：Da

测量时间	槲皮素	利血平	人参皂苷 Rg1
0 h	303.04974	609.28027	823.48053
	303.04980	609.28027	823.48065
	303.04968	609.28009	823.48029
0h 测定的平均值	303.04974	609.28021	823.48049
2 h	303.04974	609.28027	823.48053
	303.04968	609.28015	823.48035
	303.04971	609.28015	823.48041
2 h 测定的平均值	303.04971	609.28019	823.48043
相对漂移×10^{-6}	-0.09899365	-0.032825619	-0.072861471

全国生物计量技术委员会

6.3.6 重复性

重复性考察（正离子模式）结果记录表

测量次数	槲皮素	利血平	人参皂苷 Rg1
第一次	303.04993	609.28052	823.48080
第二次	303.04993	609.28064	823.48096
第三次	303.04984	609.28040	823.48077
第四次	303.04980	609.28046	823.48077
第五次	303.04974	609.28015	823.48041
第六次	303.04974	609.28027	823.48053
平均值	303.04983	609.2804067	823.4807067
相对标准偏差（%）	$4.03*10^{-5}$	$4.08*10^{-5}$	$3.44*10^{-5}$

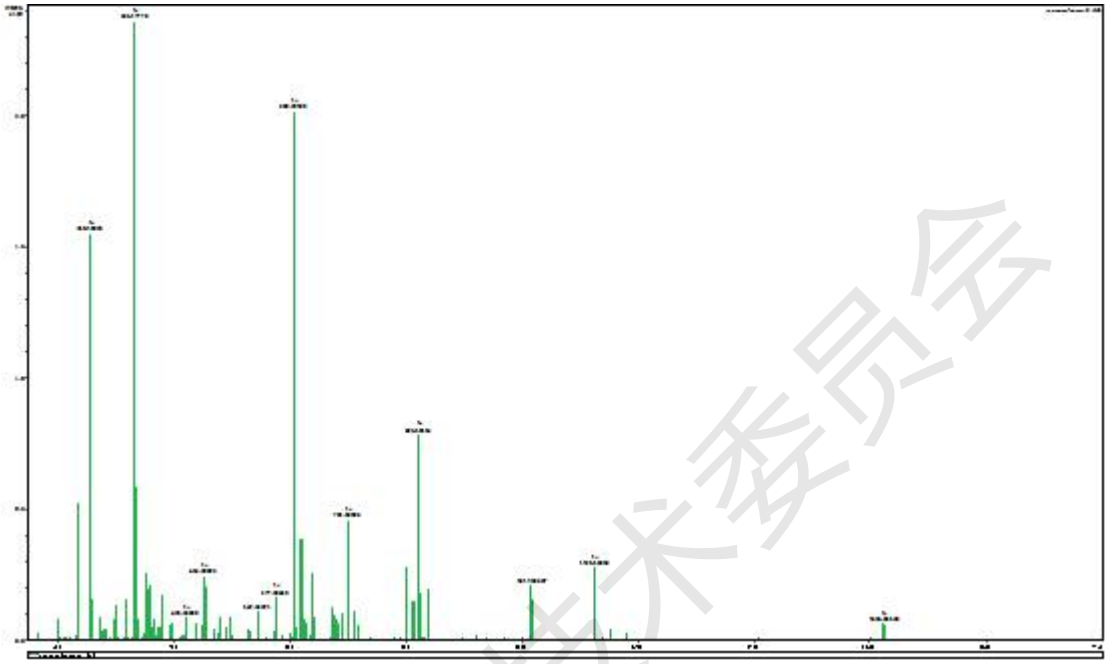
6.3.7 合成不确定度和扩展不确定度

化合物	槲皮素	利血平	人参皂苷 Rg1
重复性不确定度	$3.52136*10^{-5}$	$7.18177*10^{-5}$	$8.16769*10^{-5}$
稳定性不确定度	$-8.66025*10^{-6}$	$-5.7735*10^{-6}$	$-1.73205*10^{-5}$
合成不确定度	$4.62*10^{-4}$	$1.64*10^{-3}$	$3.65*10^{-4}$
扩展不确定度	$9.24*10^{-4}$	$3.29*10^{-3}$	$7.29*10^{-4}$

全国生物计量技术委员会

6.4 北京大学 SolariX-XR FT 质谱仪实验结果

6.4.1 质量范围



6.4.2 分辨力

宽范围扫描分辨力

标准物质	分辨力	平均值
利血平	485902	506259
	523074	
	509803	

窄范围扫描分辨力

标准物质	分辨力	平均值
利血平	105182	405518
	112184	
	999189	

6.4.3 信噪比

	信号强度	平均值

全国生物计量技术委员会

利血平	$9.67*10^{8}$	$1.49*10^{9}$
	$1.08*10^{9}$	
	$2.44*10^{9}$	
噪声	232,540.04	$1.95*10^{5}$
	268,826.05	
	84,821.99	
信噪比	$1.23*10^{4}$	

6.4.4 示值误差

质量准确性示值误差考察（正离子模式）结果

测量次数	槲皮素	利血平	人参皂苷 Rg1
第一次	303.05005	609.29182	823.50161
第二次	303.04993	609.29187	823.50178
第三次	303.04990	609.29179	823.50161
平均值	303.04996	609.29183	823.50167
相对示值误差	$1.65*10^{-4}$	$4.79*10^{-4}$	$2.75*10^{-4}$

6.4.5 质量稳定性

质量稳定性考察（正离子模式）结果

测量时间	槲皮素	利血平	人参皂苷 Rg1
0 h	303.05415	609.29374	823.50561
	303.05390	609.29299	823.50389
	303.05378	609.29270	823.50328
0h 测定的平均值	303.05394	609.29314	823.50426
2 h	303.05297	609.28955	823.49833
	303.05281	609.28857	823.49879
	303.05225	609.28692	823.49489
2 h 测定的平均值	303.05267	609.28834	823.49733
相对漂移×10^{-6}	-7.01745	-15.81614	-22.66331

全国生物计量技术委员会

6.4.6 重复性

重复性考察（正离子模式）结果记录表

测量次数	槲皮素	利血平	人参皂苷 Rg1
第一次	303.05376	609.29271	823.50320
第二次	303.05359	609.29225	823.50246
第三次	303.05352	609.29202	823.50204
第四次	303.05351	609.29211	823.50205
第五次	303.05348	609.29197	823.50194
第六次	303.05345	609.29193	823.50182
平均值	303.0535517	609.29217	823.50225
相对标准偏差（%）	$5.24*10^{-5}$	$6.74*10^{-5}$	$8.80*10^{-5}$

6.4.7 合成不确定度和扩展不确定度

化合物	槲皮素	利血平	人参皂苷 Rg1
重复性不确定度	$4.59*10^{-5}$	$1.19*10^{-4}$	$2.09*10^{-4}$
稳定性不确定度	$-3.66*10^{-4}$	$-1.38*10^{-3}$	$-2.00*10^{-3}$
合成不确定度	$4.62*10^{-4}$	$1.64*10^{-3}$	$3.65*10^{-4}$
扩展不确定度	$9.24*10^{-4}$	$3.29*10^{-3}$	$7.30*10^{-4}$

全国生物计量技术委员会

6.5 中国肉类食品综合研究中心 Q EXACTIVE HF-X 实验数据

6.5.1 信噪比

	信号强度	平均值
氯霉素	318875049	317678267
	318785833	
	315373920	
噪声	500000	566666
	700000	
	700000	
信噪比	560	

6.5.2 示值误差

质量准确性示值误差考察（负离子模式）结果

测量次数	氯霉素
第一次	321.00558
第二次	321.00555
第三次	321.00558
平均值	321.00557
相对示值误差	0.00033%

6.5.3 重复性

重复性考察（负离子模式）结果记录表

测量次数	氯霉素素
第一次	321.00558
第二次	321.00555
第三次	321.00558
第四次	321.00565
第五次	321.00558

全国生物计量技术委员会

第六次	321.00565
平均值	321.00560
相对标准偏差（%）	0.00013%

6.5.4 合成不确定度和扩展不确定度

化合物	氯霉素
重复性不确定度	0.0000033
分子量不确定度	0.00001
合成不确定度	0.00000025
扩展不确定度	0.0000005

七、 实验结论

不同人员均可以依据规范完成傅立叶变换质谱仪的校准项目，经过对 5 台傅立叶变化质谱仪数据统计，发现实验并数据无明显差异均能达到规范规定要求，说明本校准规范制定的校准方法与指标科学合理可行。

全国生物计量技术委员会